

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-044769**

(43)Date of publication of application : **15.02.2000**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00**

**C08K 3/00**

**C08K 5/21**

**C08K 5/29**

**C08L 61/24**

(21)Application number : **11-138707**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **19.05.1999**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO  
KURITA HAYATO**

(30)Priority

Priority number : **10141773** Priority date : **22.05.1998** Priority country : **JP**

## (54) **POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND PREPARATION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve thermal stability and molding stability of a polyacetal resin thereby inhibiting the evolution of formaldehyde.

**SOLUTION:** Into 100 pts.wt. of powdery and granular materials of a polyacetal resin are incorporated around 0.001-10 pts.wt. of an inhibitor composed of an active hydrogen-containing compound. The active hydrogen-containing compound is at least one selected from the group consisting of ureas (N-substituted ureas, urea condensates and the like) and amidines [N-substituted derivatives of amidines, guanidines (cyclic guanidines and non-cyclic guanidines) and the like]. As the polyacetal resin can be employed a weathering resistant or light resistant polyacetal resin and a colorant may be added to the polyacetal resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent with which the particulate matter of polyacetal resin and the inhibitor which consisted of at least one sort of active hydrogen content compounds chosen from ureas and amidines lived together.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which an inhibitor lives together with the gestalt of the particulate matter which consisted of active hydrogen content compounds at least.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is the Monod N permutation urea or a urea condensation product.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the group which an inhibitor becomes from the condensation product of biuret, BIUREA, and a urea and an aldehyde compound and which is a kind at least.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is the condensation product of urea and one to C6 aldehyde.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is mono-ureido or diureide.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitors are un-annular ureido, annular ureidoes, or those metal salts.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is a salt with at least one sort of metals chosen from the group to which an inhibitor serves as ureido from alkali metal, alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is the salt of allantoin or its derivative, and a them and a metal.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is allantoin dihydroxy aluminum

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is glycohydrazine or its derivative.

[Claim 12] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose inhibitor is a creatinine.

[Claim 13] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains an inhibitor 0.001 – 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 14] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which furthermore contains a weathering (light stabilizer).

[Claim 15] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which furthermore contains a coloring agent.

[Claim 16] How to make a polyacetal resin pellet and an inhibitor according to claim 1 live together, and control generating of formaldehyde.

[Claim 17] The manufacture approach of a polyacetal resin constituent of making polyacetal resin and an inhibitor according to claim 1 living together.

[Claim 18] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent according to claim 17 which adds or mixes the powder-like inhibitor which consisted of active hydrogen content compounds at least.

[Claim 19] How to fabricate a polyacetal resin constituent according to claim 1.

[Claim 20] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the shaping approach of said resin constituent at the polyacetal resin constituent excellent in fabrication nature and its manufacture approach, the control approach of the formaldehyde, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life /makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification.

[0003] It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of shaping is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal resin is essentially easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a molding processing process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product, and the formaldehyde generated in the forming process deposits into mold goods, and spoils the property of mold goods.

[0004] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, \*\*\*\* decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0005] Although various approaches have so far been developed about a stabilization formula which adds various antioxidants or other stabilizers, even if it blends these additives, It is difficult to control decomposition of polyacetal resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer

decomposition.

[0006] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and an alkali-metal hydroxide, an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0007] By using the giant-molecule quantification melamine derivative by the polycondensation of a melamine and formaldehyde, thermal stability is raised in JP,55-50502,B and JP,6-73267,A, and improving a mold deposit and blooming nature is proposed. Moreover, in order to improve the thermal stability and antioxidation nature of polyacetal, the polyacetal constituent containing the stabilizing agent which consisted of a phenolic compound and nitrogen content compounds, such as hydantoin and its derivative, is indicated by JP,48-88136,A.

[0008] Thus, an anti-oxidant or a stabilizer is mixed to polyacetal resin, and although the approach of carrying out melting kneading is effective for controlling the yield of the formaldehyde in a melting condition, it cannot prevent generating of formaldehyde effectively from solidification and a subsequent cooling process, or subsequent mold goods.

[0009] As a means to solve the above-mentioned trouble, the method of making the inhibitor of formaldehyde adhere to a polyacetal resin pellet is tried.

[0010] In order for the polyacetal resin constituent containing a hydrazide compound with which generating of formaldehyde was controlled to be indicated by JP,4-345648,A and to reduce a formaldehyde smell more effectively, making a hydrazide compound adhere to a polyacetal resin pellet is proposed.

[0011] The manufacture approach of the mold goods cast with the polyacetal resin constituent which made the fatty-acid partial ester of a polyhydric-alcohol compound adhere to the polyacetal resin pellet front face obtained by melting extrusion molding, and said constituent is indicated by JP,6-107900,A.

[0012] However, even if it uses these compounds, it is difficult to still control generating of formaldehyde notably.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the polyacetal resin constituent with which the activity process in which the stability of polyacetal resin is required especially storage, transportation, or formaldehyde generating, in a handling process was reduced and its manufacture approach, the approach of controlling generating of formaldehyde, and the approach of fabricating said constituent in a list.

[0014] Other purposes of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to offer the stability of polyacetal resin, the polyacetal resin constituent which can improve thermal stability especially and its manufacture approach, the control approach of formaldehyde, and the approach of fabricating said constituent in a list.

[0015] It improves the quality of mold goods while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods, even if the purpose of further others of this invention is under a severe condition, and it is to offer the polyacetal resin constituent which can improve a moldability and its manufacture approach, the control approach of formaldehyde, and the approach of fabricating said constituent in a list.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of performing retrieval examination of a series of nitrogen content compounds about the stabilizer of polyacetal resin, this invention persons find out that the specific compound which has active hydrogen in intramolecular functions as a formaldehyde inhibitor (stabilizer) in which it is the stabilizer of polyacetal resin especially storage of a raw material pellet, transportation, or a handling process, and remarkable effectiveness is shown, and came to complete this invention.

[0017] That is, the polyacetal resin constituent of this invention is a polyacetal resin constituent with which the particulate matter of polyacetal resin and the formaldehyde inhibitor which consisted of at least one sort of active hydrogen content compounds chosen from ureas and amidines lived together. The rate of said active hydrogen content compound which coexists with resin is 0.001 - 10 weight section extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section.

[0018] making the particulate matter and said formaldehyde inhibitors (pellet etc.) of polyacetal resin live

together by the approach of this invention — especially, generating of the formaldehyde in the phase and mold goods of a raw material is decreased notably, and the polyacetal resin constituent with which stability (especially thermal stability and processing stability) has been improved is manufactured.

[0019] Furthermore, the approach of controlling formaldehyde generating in said polyacetal resin constituent and the approach of fabricating said polyacetal resin constituent are also included in this invention.

[0020] In addition, in this specification, an "active hydrogen content compound" is a compound chosen from ureas and amidines, and the compound which has active hydrogen in intramolecular is said. The polyacetal resin used by this invention has desirable resin currently especially stabilized by addition of a stabilizing agent etc. beforehand, although the stabilizer does not need to be added.

[0021]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin and a formaldehyde inhibitor which consisted of specific active hydrogen content compounds.

[0022] the formaldehyde yield when heating for 5 minutes at 200 degrees C with the stable polyacetal resin used by this invention — 500 ppm or less — desirable — 300 ppm or less — further — desirable — a polyacetal polymer 200 ppm or less — or it is polyacetal resin of an antioxidant and a heat-resistant stabilizer which contains either at least beforehand.

[0023] Said polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirlin", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01–20-mol % — desirable — 0.03–10-mol % (for example, 0.05–5-mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0024] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [ branching ], and a degree of cross linking, they are good.

[0025] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal, or the annular formal.

[0026] As said antioxidant, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. can be used, for example.

[0027] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydranalium thinner MAMIDO), 3, 9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [ 2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0028] a phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, and 4'-JI (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine etc. is contained in an amine system anti-oxidant.

[0029] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris

nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butylphenyl) phosphite, Screw (2-t-butylphenyl) phenyl phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Phosphite compounds, such as tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite and tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, And a triethyl phosphine, a TORIPURO pill phosphine, tributyl phosphine, Tri-cyclohexyl phosphine, a diphenyl vinyl phosphine, allyl compound diphenylphosphine, Triphenyl phosphine, a methylphenyl-p-anisyl phosphine, p-anisyl diphenylphosphine, p-tolyl diphenylphosphine, A G p-anisyl phenyl phosphine, a G p-tolyl phenyl phosphine, A tree m-aminophenyl phosphine, a tree 2, 4-dimethylphenyl phosphine, Trees 2 and 4, 6-trimethyl phenyl phosphine, a tree o-tolyl phosphine, Phosphine compounds, such as tree m-tolyl phosphine, tree p-tolyl phosphine, tree o-anisyl phosphine, tree p-anisyl phosphine, 1, and 4-screw (diphenyl phosphino) butane, etc. are contained.

[0030] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2, 2, 4-trimethyl -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant.

[0031] these antioxidants — a kind — or two or more sorts can be used together.

[0032] A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. the inside of hindered phenols — especially — polyol-Pori — [(branching C3-6 alkyl group and hydroxy group permutation phenyl) propionate] — for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Triethylene glycol-screw [3-JI or TORIOKISHI C2-4 alkylene diol-screws [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate]; (3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) For example C3-8 alkane triol-screws, such as glycerol tris [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C4-8 alkane tetra-all tetrakis [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate], etc. is desirable.

[0033] These antioxidants are independent or can be used two or more sorts. the content of an antioxidant — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section — desirable — the 0.05 - 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 - 1 weight section extent especially.

[0034] As said heat-resistant stabilizer, a (b) triazine compound, a (b) guanidine compound, (Ha) amino resin and (\*\*) — polyamide resin and (\*\*) (meta) — acrylamide or the polymer of the derivative — Or the copolymer of these and other vinyl monomers, (\*\*) N-vinyl carboxylic amide, or the polymer of the derivative, Or the copolymer of these and other vinyl monomers, a (g) polyalkylene glycol, (\*\*) — the ester of the fatty acid ester of polyhydric alcohol, polyhydric-alcohol (Li) mono-fatty acid ester, and a dibasicity inorganic acid or its metal salt, a (j) urethane compound, a (\*\*) amide compound, etc. are mentioned.

[0035] (b) An amino triazine derivative, a cyanuric acid derivative, etc. are contained in a triazine compound that what is necessary is just the triazine derivative which has in intramolecular the substituents (for example, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, etc.) which have an active hydrogen atom. In an amino triazine derivative, guanamines, such a guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, or those derivatives, a melamine, or its derivative is contained, for example.

[0036] (b) Cyanoguanidine is contained in a guanidine compound.

[0037] (c) The amino resin generated by the reaction with formaldehyde is contained in amino resin. As desirable amino resin, copolycondensation resin, such as condensation resin, such as thio-urea resin, guanamin resin, melamine resin, and guanidine resin, urea-melamine resin, urea-benzoguanamine resin, phenol-melamine resin, benzoguanamine-melamine resin, and aromatic series polyamine-melamine resin, etc. can be illustrated, for example. Still more desirable amino resin is nitrogen content resin containing a melamine, and especially its melamine resin is desirable.

[0038] (d) Nylon 3, Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 12, and these copolymerization objects (for example, nylon 6 /6-6 /6-10, nylon 6 /6-12, nylon 6 /6-6/6-10/12, etc.) are contained in polyamide resin.

[0039] (\*\*) (meta) — the copolymers (for example, the Pori beta-alanine copolymer whose first-class amide contents are 1.4 - 10 millimol /polymer 1g) obtained by carrying out the polymerization of these under

existence of a metal alcoholate, the copolymer obtained by carrying out the polymerization of these under existence of radical polymerization catalyst are contained in acrylamide, the polymer of the derivative, or the copolymer of these and other vinyl monomers.

[0040] (\*\*) The polymer obtained by carrying out the polymerization of at least two sorts of N-vinyl carboxylic amide chosen from N-vinyl formamide, N-vinyl acetamide, N-methylvinyl acetamide, etc. is contained in the polymer of N-vinyl carboxylic amide or its derivative. Moreover, the copolymer shown in JP,8-311302,A is contained in the copolymer of N-vinyl carboxylic amide and other vinyl monomers.

[0041] (\*\*) — independent or the copolymers of alkylene glycol (for example, two to C6 alkylene glycol, such as ethylene glycol, propylene glycol, and tetraethylene glycol etc.), those derivatives, etc. are contained in a polyalkylene glycol.

[0042] (h) The ester of with a carbon numbers [ a kind of ] of ten or more saturation or unsaturated fatty acid, and two to multiple-valued C6 alcohol, the polyhydric-alcohol fatty acid ester which remains without esterifying at least one hydroxyl of polyhydric alcohol among said ester preferably are contained in the fatty acid ester of polyhydric alcohol at least. As said fatty acid, ten to C30 unsaturated fatty acid, such as ten to C30 saturated fatty acid, such as a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, a cerotic acid, a montanoic acid, and a melissic acid, the Lynn Dell acid, milli strike oleic acid, palmitoleic acid, oleic acid, an elaidic acid, an erucic acid, linolic acid, a linolenic acid, and Herriot stearin acid, etc. can be used. Moreover, as polyhydric alcohol, C2-6 polyhydric alcohol, such as a glycerol, pentaerythritol, sorbitan, and a sorbitol, etc. can be used in the first half. As an example of said ester, glycerol monopalmitate, glycerol monostearate, Glycerol ester, such as glycerol monobehenate and glycerol mono-MONTANETO; Pentaerythritol monopalmitate, The monoester of pentaerythritols, such as pentaerythritol monostearate and pentaerythritol mono-behenate, Diester, triester, etc. corresponding to said monoester; Sorbitan monopalmitate, Sorbitan monoester, such as sorbitan monostearate, sorbitan mono-behenate, and sorbitan mono-MONTANETO, Diester and triester corresponding to said monoester; the diester corresponding to sorbitol mono-fatty acid ester, such as sorbitol monostearate, sorbitol mono-behenate, and sorbitol mono-MONTANETO, and said mono-fatty acid ester etc. is mentioned.

[0043] (i) Ester or a salt indicated by JP,1-204949,A, JP,3-247647,A, etc. is contained in the ester or its metal salt of polyhydric-alcohol mono-fatty acid ester and a dibasicity inorganic acid.

[0044] (j) The low molecular weight compound and the amount compounds of macromolecules (polyurethane etc.) which have a urethane bond are contained in an urethane compound. These can be obtained by the reaction of aliphatic series or aromatic series isocyanate, and polyol.

[0045] (\*\*) The amide compound generated from aliphatic series monocarboxylic acid, dicarboxylic acid, aromatic series monocarboxylic acid or dicarboxylic acid, and ammonia (aqueous ammonia), aliphatic series monoamine, diamine, aromatic series monoamine or diamine is contained in an amide compound. As an example of said amide compound, a malonic-acid amide, a succinic-acid amide, an adipic-acid amide, a sebacic-acid amide, a citric-acid amide, stearyl octadecanamide, stearyl oleic amide, an ethylenediamine-distearic acid amide, a hexamethylenediamine-distearic acid amide, an ethylenediamine-JIOREIN acid amide, ethylene diamin-dierucic acid amide, xylylene diamin-dierucic acid amide, a JI (xylylene diamine-octadecanamide) sebacic-acid amide, etc. are mentioned.

[0046] Polyacetal resin may be stabilized with alkali metal or an alkaline-earth-metal compound. as said alkali c an alkaline earth metal compound — salt (carboxylic-acid metal salt); hydroxide; with a carboxylic acid, alkali metal (sodium, potassium, etc.), or alkaline earth metals (magnesium, calcium, or barium) — metallic-oxides [ , such as CaO and MgO, ]; — inorganic-acid salt; alkoxides, such as metal carbonates, such as CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>, a silicate, a borate, and phosphate, etc. can be illustrated (the methoxide of said metal, ethoxide, etc.).

[0047] As a carboxylic acid which constitutes said carboxylate, with a carbon number of about one to 36 saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid can be used. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl. As said saturation aliphatic carboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a capric acid, A lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, arachidic acid, saturation C1-36 monocarboxylic acid, such as behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid, and multiple-valued carboxylic-acid [— for example Saturation C2-36 dicarboxylic acid such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, Saturation C6-36 tricarboxylic-acid [ , such as tricarballylic acid and butane tricarboxylic acid, ]] or these oxy acid (for example, a lactic acid, hydroxybutyric acid, a hydroxy lauric acid, a hydroxy palmitic acid, hydroxy stearin acid, a citric acid, etc.) can be illustrated. As partial saturation aliphatic carboxylic acid, partial saturation C3-36 carboxylic acids or these



oxy acid (for example, a PUROI all acid, a steer roll acid, etc.), such as undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, and an arachidonic acid, etc. can be illustrated.

[0048] Said polyacetal resin may contain the weathering (light) stabilizer or the coloring agent further.

[0049] One sort or two sorts or more of compounds chosen from the group which consists of (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate system compound, (d) cyanoacrylate system compound, a (e) oxalic acid anilide system compound, and a (f) hindered amine system compound are mentioned to a weathering (light) stabilizer. for example, as a (a) benzotriazol system compound 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G t-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(3, 5-G t-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy - 3' and 5'-G isoamyl phenyl) benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] benzotriazol, Hydroxyl content benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol As a (benzotriazol b) benzophenone system compound [ (benzotriazols /for example, /which have hydroxyl permutation aryl group) ] 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, a 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, and 2'-dihydroxy -4, a 4'-dimethoxy benzophenone, Hydroxyl content benzophenones, such as a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone and a 2-hydroxy-4-oxy-benzyl benzophenone (c) as an aromatic series benzoate system compound As alkylphenyl SARISHI rates, such as a p-t-buthylphenyl SARISHI rate and p-octyl phenyl SARISHI rate, and a (d) cyanoacrylate system compound 2-ethylhexyl-2-cyano - 3 and 3-diphenyl acrylate, Ethyl-2-cyano - as cyano group content diphenyl acrylate, such as 3 and 3-diphenyl acrylate, and a (e) oxalic acid anilide system compound N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-5-t-buthylphenyl) oxalic acid diamide, The oxalic acid diamides which have the phenyl group which may be permuted on nitrogen atoms, such as N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-phenyl) oxalic acid diamide (f) — the piperidine derivative (4-acetoxy -2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine —) which has a steric hindrance nature machine as a hindered amine system compound 4-stearoyl oxy— 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-methoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-cyclohexyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGIZA rate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) hexamethylene -1, 6-dicarbamate, A screw (1-methyl - 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) benzene - : 2 and 6, such as 1, 3, and 5-TORIKARUBOKISHI rate, and 6-tetramethylpiperidine Or the piperidine derivative polycondensation object (succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object etc.) of the amount of giant molecules etc. can be illustrated.

[0050] Although the above weathering (light) stabilizers may be used independently, it is desirable to use it combining one sort or two sorts or more, and its concomitant use with the weathering (light) stabilizer of (a) benzotriazol system compound, (b) benzophenone system compound, (c) aromatic series benzoate compound, (d) cyanoacrylate system compound, and/or (e) oxalic acid anilide system compound and (f) hindered amine system compound is desirable.

[0051] the addition of a weathering (light) stabilizer — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section (for example, 0.01 - 3 weight section) — desirable — 0.01 - 2 weight section — it is 0.1 - 2 weight section (for example, 0.1 - 1.5 weight section) extent still more preferably.

[0052] Various colors or a pigment can be used as said coloring agent. The solvent color of a color is desirable and an azo system color, an anthraquinone system color, a phthalocyanine system color, or a naphthoquinone system color is mentioned. About a pigment, both an inorganic pigment and an organic pigment can be used. as an inorganic pigment — a titanium system pigment, a zinc system pigment, and carbon black (furnace black — Channel black, acetylene black, KETCHIEN black, etc., An iron system pigment, a molybdenum system pigment a cadmium system pigment, a lead system pigment, a cobalt system pigment, an aluminum system pigment, etc can be illustrated. As an organic pigment An azo system pigment, the Anthraquinone system pigment, a phthalocyanine system pigment, the Quinacridone system pigment, a perylene system pigment, a peri non system pigment, an iso indoline system pigment, a dioxazine system pigment, or the Indanthrene system

pigment can be illustrated. The above coloring agents may be used independently and may be used combining two or more coloring agents. Moreover, said coloring agent may be contained in the condition of having coexisted with resin in the condition, such as for example, a pure pigment, a dry color concentrate, a paste color, and a color concentrate.

[0053] In addition, when polyacetal resin is made to contain a coloring agent (for example, particle-like coloring agent), it is in the inclination for generating of formaldehyde to increase, but in this invention, even if it is the case where a coloring agent is included by making an inhibitor live together, generating of formaldehyde can be controlled effectively.

[0054] the content of a coloring agent — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section — desirable — 0.1 — 4 weight section — it is 0.3 — 3 weight section extent still more preferably.

[0055] In this invention, stable polyacetal resin can usually be used as a particulate matter (especially pellet).

[0056] By making said inhibitor coexist with the particulate matter of polyacetal resin, the special feature of this invention raises the stability of polyacetal resin, and is in the point which controls remarkably the formaldehyde generated in the storage, the transportation, or the handling process as the activity process in which this stability is required, especially a raw material. If said inhibitor is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far can be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in thermal stability and workability can be obtained.

[0057] The inhibitor made to coexist with polyacetal resin consists of at least one sort of active hydrogen content compounds chosen from ureas and amidines.

[0058] As ureas, N-permutation urea (for example, [N-C1-6 alkyl objects, such as N-methyl object and N-ethyl object, alkylene diurea], etc. (for example, C1-6 alkylene diurea, such as methylene diurea etc.)), a urea condensation product, etc. which substituents, such as an alkyl group and an alkylene group, permuted are mentioned, for example. A urea condensation product may be non-annular, or may be annular, and the dimers (for example, biuret, BIUREA, etc.) of a urea, the polymer of a urea, the condensation product of a urea and aldehyde compounds (formaldehyde, an acetaldehyde, isobutyraldehyde, etc.), etc. are contained in an un-annular condensation product. As this condensation product, a condensation product with one to C6 aldehyde, for example, the un-annular condensation product of a urea and isobutyraldehyde, the un-annular condensation product of ureas (iso butylidene diurea etc.) and formaldehyde, etc. are mentioned. In the un-annular condensation product of said urea and formaldehyde, 1 or two or more urea units may condense, and the urea unit of an individual (n+1) may condense through n methylene chains (n is one or more integers). Said un-annular condensation product is independent, or is combined two or more sorts and can be used as mixture. This mixture is marketed from Mitsui Chemicals, Inc. as for example, Holum nitrogen (mixture, such as methylene diurea, dimethylene TORIUREA, and trimethylene tetra-urea). Moreover, a urea derivative may be a urea-resin. A urea derivative is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0059] An ureido derivative (for example, mono-ureido and diureide, or those derivatives) is contained in desirable ureas. Furthermore, a urea derivative contains un-annular ureido or annular ureido.

[0060] as un-annular mono-ureido — ureido acid [ of C2-6 dicarboxylic acid ] [— for example carboxylic-acid [which has], these derivatives (for example, acid amide of ureido acid), or carbamide radicals, such as ureido acid (oxaluric acid) of oxalic acid, and ureido acid (MARONURU acid) of a malonic acid, — for example Carbamide radical content C1-6 monocarboxylic acid, such as a UREIDOGI acid and an ureido acetic acid, Carbamide radical content C2-6 dicarboxylic-acid [, such as ureidosuccinic acid (carbamoylaspartic acid) ], O these carbamide radical content acid amides (an allophanic-acid anilide, allophanic-acid amide, etc.), carbamide radical content acid ester (allophanic-acid ester etc.), etc. can be illustrated. As un-annular diureide, there is diureide [for example, the diureide (allantoic acid) of an acetic acid etc.] of C2-6 carboxylic acid etc.

[0061] As annular ureido, the annular condensation product of a urea and an acetaldehyde, allantoin (for example, clo dust DIN diurea etc.), these derivatives, etc. are mentioned.

[0062] About an ureido derivative, moreover, the metal salt [alkali-metal salt (periodic-table 1A group metal salts, such as Li, Na, and K), An alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba), A periodic-table 1B group metal salt (salt with Cu, Ag, etc.), a periodic-table 2B group metal salt (salt with Zn etc.), Polyvalent-metallic-salt] of 1 - tetravalent (especially 2 - tetravalence) extent, such as a periodic-table 3B group metal salt (salt with aluminum, Ga, In, etc.), a periodic-table 4B group metal salt (salt with Sn, Pb, etc.), and a periodic-table 8 group metal salt (salt with Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc.), is included. Although annular ureido mainly forms the metal salt, it may be non-annular or a metal salt may be

formed.

[0063] Especially, allantoin and its derivative are mentioned to a desirable annular ureido derivative, and a compendium "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1 and p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)" can be referred to about an allantoin derivative to it. The permutation allantoin derivative which various kinds of substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group, permuted as an allantoin derivative, for example for example, 1-methyl object, 3-methyl object, 3-ethyl object, and 5-methyl object — 1, 3-dimethyl object, 1, 6-dimethyl object, 1, 8-dimethyl object, 3, 8-dimethyl object, Monochrome, such as 1, 3, a 6-trimethyl object, 1 and 3, and a 8-trimethyl object, JI, or a tree C1-4 alkylation object, Metal salt [alkali-metal salts [such as an aryl substitution product], such as 5-phenyl object (periodic-table 1A group metal salt), an alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salt), a salt with a periodic-table 1B group metal, a salt with a periodic-table 2B group metal, a salt with a periodic-table 3B group metal, a salt with a periodic-table 4B group metal, a salt with a periodic-table 8 group metal, etc. —] — the resultant (for example, an allantoin formaldehyde adduct —) of allantoin and an aldehyde compound or resultant [of allantoin and nitrogen content compounds (the amino group or imino group content compound), such as the alcoholic denaturation object] [— for example Compounds (a salt, molecular compound (complex), etc.) with 2-pyrrolidone-5-carboxylate, compound [of allantoin and an imidazole compound] (salt, molecular compound (complex), etc.)], an organic-acid salt, etc. can be used. As an example of the metal salt of allantoin, allantoin dihydroxy aluminum, allantoin chloro hydroxy aluminum, etc. can be illustrated, and allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate etc. can be illustrated as a resultant with the amino group or an imino group content compound. A desirable metal salt is allantoin dihydroxy aluminum.

[0064] JP,51-36453,A can be referred to about the compound of allantoin and 2-pyrrolidone-5-carboxylate, an JP,52-102412,A, JP,52-25771,A, JP,52-25772,A, JP,52-31072,A, JP,51-19771,A, etc. can be referred to about the resultant of allantoin and basic amino acid. JP,57-118569,A etc. can be referred to about the compound of allantoin and an imidazole compound. Especially the spacial configuration of allantoin and its derivative may not be restricted, but may be any of d bodies, l bodies, and dl object.

[0065] An amidine including the configuration unit expressed with  $RC(=NH)NH_2$  (R shows a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group.) and its derivative are contained in amidines. The structure of amidines may be non-annular or may be annular. Furthermore, the guanidine (guanidine derivative) said whose R is an amino group may be contained in amidines, and also about guanidine, the structure may be non-annular or may be annular. An amidine or its derivative is contained in an un-annular amidine. Desirable amidines are guanidine and glycyamine, guano phosphorus, creatines, or those derivatives are contained in un-annular guanidine.

[0066] Desirable guanidine is annular guanidine. although not influenced by especially the size of a ring, five membered-rings or 6 membered-ring compounds are [that annular guanidine should just contain  $-R_1NC(=NH)NR_2-$  ( $R_1$  and  $R_2$  are the same — or it differs and a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown.) as a configuration unit of a ring] desirable. As an alkyl group expressed with  $R_1$  and  $R_2$ , as C1-4 alkyl group especially a methyl group or an ethyl group, and an acyl group, C1-4 acyl group especially a formyl group, an acetyl group, or a propionyl radical is desirable, and especially a hydrogen atom is desirable among said formula.

[0067] To desirable annular guanidine, as a 5 membered-ring nitrogen content compound Glycyamidine or its derivative for example, glycyamidine, thioglycyamidine, and a creatinine — Oxalyl guanidine, such as 4-methyl glycyamidine, 4, and 4-glycyamidine, or annular guanidine similar to the structure For example, (oxalyl guanidine, 2, 4-diimino parabanic acid, 2 and 4, 5-TORILIMINO parabanic acid), etc., The compounds (for example, imino urazole, imino thio urazole, GUANAJIN, etc.) which permuted at least one oxo-radical ( $=O$ ) by the imino group ( $=NH$ ) between two oxo-radicals ( $=O$ ) of urazole can be illustrated. To desirable 6 membered-ring nitrogen content compound, annular guanidine compounds, such as annular guanidine, such as isocyanuric acid imide or its derivatives (for example, iso ammelide, iso AMMERIN, or these N substitution products etc.), for example, malonyl guanidine, and tart RONIRU guanidine, or a derivative of those, and meso KISARIRU guanidine, etc. can be illustrated. Especially in said guanidine, glycyamidine, its derivative, isocyanuric acid imide, or its derivative is desirable. Glycyamidine (for example, creatinine etc.) is mentioned as most desirable annular nitrogen content compound.

[0068] Said active hydrogen content compound can be used, even if it is independent or combines two or more sorts.

[0069] An inhibitor can be used with the gestalt of the particulate matter combined with said active hydrogen content compound independent or resin. The inhibitor which consisted of an active hydrogen content compound and resin may be a masterbatch. Various resin can be used unless a bad influence is done to polyacetal resin

resin which adds an active hydrogen content compound. For example, two or more sorts of mixture, resin, such as polyacetal resin, acrylic resin, the Pori (meta) acrylamide, polyester resin, polyvinyl alcohol, a polyalkylene glycol, olefin system resin (copolymer with independent or copolymers, such as ethylene and a propylene, or ethylene, a propylene, etc. methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate and vinyl acetate, acrylonitrile (meta), or carbon monoxide etc.), and styrene resin, and these resin, etc. is mentioned. Polyacetal resin is used as desirable resin. said masterbatch — the need — responding — various additives, for example, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a coloring agent, etc. — a kind — or two or more sorts may be combined and you may add. Preventing dissipation or contamination, while it becomes possible to make uniform distributed mixing of an active hydrogen content compound perform for a short time and being able to improve the depressor effect of formaldehyde generating, when using a masterbatch, even if little, the rate of an active hydrogen content compound can be prepared and it has flume \*\*\*\*\*.

[0070] a masterbatch — setting — the content of an active hydrogen content compound — for example, it is about 3 – 30 % of the weight still more preferably two to 50% of the weight preferably one to 60% of the weight.

[0071] the rate of said active hydrogen content compound in a polyacetal resin constituent — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.001 – 10 weight section (for example, 0.001 – 5 weight section) — desirable — 0.01 – 3 weight section — even if it is 0.02 – 2.5 weight section extent still more preferably and is 0.02 – 1.5 weight section extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0072] the polyacetal resin constituent of this invention — the need — responding — various additives, for example, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surface active agent, an antifungal agent, an antimicrobial agent, a sliding agent, various polymers, a bulking agent, etc. — one sort — or two or more sorts may be combined and you may add.

[0073] As for the polyacetal resin constituent of this invention, the particulate matter and formaldehyde inhibitor of polyacetal resin should just live together. "Coexistence" means making an inhibitor exist near the particulate matter of polyacetal resin among this specification. As the approach of desirable "coexistence", the method of making an inhibitor adhere to the particulate matter of polyacetal resin, especially stable polyacetal resin, or the particulate matter and powder-like inhibitors of polyacetal resin (powder-like masterbatch etc.) are added or mixed, and the approach of using as powder-like mixture etc. is included. For example, knead \*\* polyacetal resin (the coloring agent may be included) with the extruder of one shaft or two shafts, and it is extruded. the approach of carrying out addition mixing of the particulate matter of an inhibitor, after preparing a pellet (it sprinkling), the method of making an inhibitor adhere to the pellet of \*\* polyacetal resin by spraying etc., and \*\* — with the pellet of polyacetal resin (a coloring agent may also be included) once The pellet (masterbatch: a coloring agent may also be included) containing an activity inhibitor is prepared separately, and the approach of carrying out specified quantity mixing (dilution) of both etc. can be adopted. An inhibitor may be made for mixed liquor with them to adhere by spraying etc. in the approach of the aforementioned \*\* using a solvent or a dispersant as occasion demands. In preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (inhibitor etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution of an additive.

[0074] At the time of the activity as which the stability of polyacetal resin is required, especially, the polyacetal resin constituent of this invention can reduce the storage as a raw material, transportation, or formaldehyde generating at the time of handling, can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc. in a molding processing (especially melting molding processing) process, and can improve work environment. Moreover, adhesion (mold deposit) of a decomposition product etc. in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods are controlled notably, and many problems at the time of fabrication can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, rotational casting, and gas injection molding, and although various mold goods are fabricated, they are useful.

[0075] The polyacetal resin mold goods of this invention which consisted of said polyacetal resin constituents contain the formaldehyde inhibitor, and there are very few formaldehyde yields. For example, in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), the formaldehyde yield from the polyacetal resin mold goods generally marketed is about [ 2–5micro /per two ] g the surface area of 1cm, and is about [ 3–6micro /per two ] g the surface area of 1cm in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere). Moreover, even if it controls a process condition, it is difficult to obtain the mold goods below

surface area 2.5microper two g in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere) in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere) below surface area 1.5microper two g. [ of 1cm ] [ of 1cm ]

[0076] on the other hand, the polyacetal resin mold goods of this invention — dry type — setting — a formaldehyde yield — below surface area 1.3microper two g (about [ 0–1.3micro ] g) of mold goods — desirable — 0–1.0microg — it is about [ 0–0.8micro ] g still more preferably, and is usually about [ 0.01–0.8micro ] g. [ of 1cm ] moreover, wet — setting — a formaldehyde yield — below surface area 2.3microper two g (about [ 0–2.3micro ] g) of mold goods — desirable — 0–1.5microg — it is about [ 0–1.2micro ] g still more preferably, and is usually about [ 0.01–1.2micro ] g. [ of 1cm ]

[0077] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows.

[0078] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10–50cm) of the mold goods is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container — water — 5ml — pouring in — the amount of formalin of this water solution — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0079] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows.

[0080] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10–100cm) of the mold goods is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature — 1 hour — leaving it — the amount of formalin of the water solution in a well-closed container — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0081] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention is [ in /mold goods /of the polyacetal resin constituent containing the additives (the usual stabilizer, release agent, etc.) of common use / not only /not only /the mold goods of an inorganic bulking agent and the constituent containing other polymers ] applicable also about the mold goods (for example, a multi-color molding article, covering mold goods, etc.) with which most front faces (for example, 50 – 100%) of the mold goods consisted of polyacetal resin, as long as polyacetal resin and an active hydrogen content compound are included.

[0082] The mold goods of this invention are suitably used as the components and a member of the mechanism elements (active parts, passive component, etc.) of the automobile field, or the electrical and electric equipmen and the electronic field, building materials and the piping field, daily necessities (life) and the cosmetics field, and a medical field (medicine and the therapy field), although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0083] More specifically as a mechanism element of the automobile field, the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a FEERU trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, and a clip, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, the components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, the components of a fuel system, etc. can be illustrated.

[0084] the electrical and electric equipment — an electron — a field — a mechanism element — \*\*\*\*\* — polyacetal resin — mold goods — constituting — having — and — a metal — a contact — a large number — existing — a device — components — or — a member — [— for example, — a cassette tape recorder — etc — audio equipment — VTR (video tape recorder) — eight — mm — video — a video camera — etc. — video equipment — or — a copy machine — facsimile — a word processor — a computer — etc. — OA (office automation) — a device — further — a motor — a spring — etc. — driving force — operating — a toy — telephone — a computer — etc. etc. — being attached — a keyboard — etc. etc. —] — etc. etc. — it can illustrate . Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal resin mold goods — it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an

example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0085] Furthermore, the polyacetal resin mold goods of this invention are used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0086]

[Effect of the Invention] Since the particulate matter and formaldehyde inhibitor of polyacetal resin live together, the polyacetal resin constituent of this invention can reduce the activity process in which the stability of polyacetal resin is required especially storage, transportation, or formaldehyde generating, in a handling process, can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc in a molding processing (especially melting molding processing) process, and can improve work environment greatly. Generation of formaldehyde can be remarkably controlled by little addition, and the stability of polyacetal resin, especially thermal stability can be improved. Moreover, extraction of the decomposition product from mold goods and heat deterioration are controlled notably, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0087]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0088] The polyacetal resin and the active hydrogen content compound which were used in the example and the example of a comparison are as follows.

[0089] 1. Polyacetal resin (a-1) : in the polyacetal resin copolymer polyacetal copolymer 100 weight section, it carried out as an anti-oxidant by the pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.3 weight section, melting mixing of the melamine 0.05 weight section, the 12-hydroxy calcium stearate 0.1 weight section, and the ethylene-bis-stearylamine 0.2 weight section was carried out with the twin screw extruder as a stabilizer, and it prepared at the pellet type.

[0090] (a-2): To the polyacetal resin copolymer polyacetal copolymer 100 weight section, it is an antioxidant. The pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.1 weight section, As a weathering (light) stabilizer, two sorts (the 2-[2-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] 2H-benzotriazol 0.4 weight section and the screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate 0.2 weight section), As a stabilizer, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the melamine 0.03 weight section, the 12-hydroxy calcium stearate 0.1 weight section, and the ethylene-bis-stearylamine 0.2 weight section were prepared to the pellet type.

[0091] (a-3): Polyacetal resin copolymer (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, "TENAKKU C4520")

(a-4): Polyacetal resin homopolymer (the U.S. E. I. du Pont de Nemours & Co. make, "Dirlin 500P")

(a-5): To the polyacetal resin copolymer polyacetal copolymer 100 weight section, it is an antioxidant. The pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.1 weight section, As a weathering (light) stabilizer, two sorts (the 2-[2-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] 2H-benzotriazol 0.4 weight section and the screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate 0.2 weight section), As a coloring agent, the PL-D4741N red [0.5 by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.] weight section, As a stabilizer, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the melamine 0.03 weight section, the 12-hydroxy calcium stearate 0.1 weight section, and the ethylene-bis-stearylamine 0.2 weight section were prepared to the pellet type.

[0092] (a-6): To the polyacetal resin copolymer polyacetal copolymer 100 weight section, it is an antioxidant. The pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.1 weight section, As a weathering (light) stabilizer, two sorts (the 2-[2-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] 2H-benzotriazol 0.4 weight section and the screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate 0.2 weight section), As a coloring agent, the seven A123N dark blue [0.5 by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.] weight section of PL-D, As a stabilizer, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the melamine 0.03 weight section, the 12-hydroxy calcium stearate 0.1 weight section, and the ethylene-bis-stearylamine 0.2 weight section were prepared to the pellet type.

[0093] (a-7): To the polyacetal resin copolymer polyacetal copolymer 100 weight section, it is an antioxidant.

The pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.1 weight section, As a weathering (light) stabilizer, two sorts (the 2-[2-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] 2H-benzotriazol 0.4 weight section and the screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate 0.2 weight section), It carried out by the acetylene black 1.0 weight section as a coloring agent, melting mixing of the melamine 0.03 weight section, the 12-hydroxy calcium stearate 0.1 weight section, and the ethylene-bis-stearylamine 0.2 weight section was carried out with the twin screw extruder as a stabilizer, and it prepared to the pellet type.

[0094] 2. Active Hydrogen Content Compound (B-1): — Allantoin (B-2): — Mix Polyacetal Copolymer with a Formaldehyde Yield of 250 Ppm and 5% of the Weight of Active Hydrogen Content Compound (B-1), and Carry Out Melting Mixing with Twin Screw Extruder prepared masterbatch pellet (b-3): — the masterbatch pellet (b-4) allantoin dihydroxy aluminum (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make) which carried out melting mixing and which mixed the polyacetal copolymer with a formaldehyde yield of 250 ppm and 10% of the weight of the active hydrogen content compound (b-1), and was prepared with the twin screw extruder

(b-5): IB nitrogen (iso butylidene diurea) (Mitsubishi Chemical make)

(b-6): CDU (2 - oxo-4-methyl-6-ureido hexa hydro pyrimidine) (product made from Chisso Asahi Fertilizer)

(b-7): Holum nitrogen Two-mol powder (Mitsui Chemicals, Inc. make)

(b-8): Holum nitrogen Three-mol powder (Mitsui Chemicals, Inc. make)

In addition, in the example and the example of a comparison, about the yield of the formaldehyde from dry type and wet mold goods, it is the following, and made and evaluated.

[0095] After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from mold goods in dry type] test pieces (the total surface area of about 40cm<sup>2</sup>) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formaldehyde of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and it calculated as a formaldehyde gas yield per two (mg/cm<sup>2</sup>) the surface area of 1cm.

[0096] After hanging and sealing the test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm<sup>2</sup>) which excised and obtained four sides from [formaldehyde yield from wet mold goods] plate-like mold goods (120mmx120mmx2mm) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it puts at a room temperature for 1 hour. the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mg/cm<sup>2</sup>) was computed.

[0097] The active hydrogen content compound was added and sprinkled with the rate shown in Table 1 on the polyacetal resin 100 weight section of an example 1 - 3 various pellet types. Using this pellet constituent, with the injection molding machine, predetermined mold goods were fabricated and the formaldehyde yield from mold goods was measured.

[0098] The piece of shaping was produced like the example 1 except using at a rate shown in Table 1 as polyacetal resin of an example 4 - 5 pellet types as (a-2) and an active hydrogen content compound (b-1) (b-2).

[0099] A result is shown in Table 1.

[0100]

[Table 1]



表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-1 0.5	b-1 0.06	b-1 0.1	b-2 2.0	b-3 1.0
活性水素含有化合物含有量 (重量部)	0.5	0.06	0.1	0.1	0.1
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.6	0.3	0.7	0.6

[0101] In the example, generating of formaldehyde can be effectively controlled so that more clearly than Table 1.

[0102] At a rate shown in six to example 12 table 2, the test piece was produced like the example 1 using the polyacetal resin and the active hydrogen content compound of various pellet types.

[0103] The test piece was produced like the example 1 except using an example 13 - 15 coloring polyacetal resin, and an active hydrogen content compound at a rate shown in Table 3.

[0104] Using the polyacetal resin shown in one to example of comparison 4 table 2, it fabricated with the injection molding machine and the test piece was produced.

[0105] The coloring polyacetal resin shown in five to example of comparison 7 table 3 was fabricated with the injection molding machine, and the test piece was produced.

[0106] A result is shown in Table 2 and 3.

[0107]

[Table 2]

表 2

	実施例							比較例			
	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-3 100	a-4 100	a-1 100	a-2 100	a-3 100	a-4 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-4 0.1	b-5 0.3	b-6 0.3	b-7 0.3	b-8 0.3	b-1 0.05	b-1 0.05	—	—	—	—
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	1.0	2.5	2.7	2.3	2.6
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.6	0.3	0.4	0.3	0.7	1.1	2.6	2.8	2.9	3.0

[0108]

[Table 3]

表 3

	実施例			比較例		
	13	14	15	5	6	7
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-5 100	a-6 100	a-7 100	a-5 100	a-6 100	a-7 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-1 0.15	b-1 0.15	b-1 0.15	—	—	—
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.2	0.3	2.6	2.7	3.8
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.3	0.4	2.7	2.9	4.0

[0109] Compared with the example of a comparison which does not contain a formaldehyde inhibitor, generati of formaldehyde can be effectively controlled in the example which contains the various active hydrogen



content compounds of this invention as an inhibitor so that more clearly than Table 2 and 3. Moreover, the depressor effect of formaldehyde generating in the presentation of polyacetal resin is not influenced. Moreover, compared with the example of a comparison which does not contain a formaldehyde inhibitor, the resin constituent of an example can control generating of formaldehyde notably about the case where the polyacetal resin containing a weathering (light) stabilizer is used.

[0110] If the polyacetal resin constituent of this invention, the control approach of the formaldehyde of this invention, or the approach of fabricating said polyacetal resin constituent is used from the above result, while work environment is greatly improvable, the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44769

(P2000-44769A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C O 8 L 59/00		C O 8 L 59/00	
C O 8 K 3/00		C O 8 K 3/00	
	5/21		5/21
	5/29		5/29
C O 8 L 61/24		C O 8 L 61/24	
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-138707

(22) 出願日 平成11年5月19日 (1999.5.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-141773

(32) 優先日 平成10年5月22日 (1998.5.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 栗田 早人

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鎌田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性及び成形安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂の粉粒体100重量部に対して、活性水素含有化合物で構成された抑制剤0.001~10重量部程度を共存させる。活性水素含有化合物は、尿素類 (N-置換尿素、尿素縮合体など) 及びアミジン類 (アミジンのN-置換体又はグアニジン類 (環状グアニジン又は非環状グアニジンなど) から選択される少なくとも1種である。ポリアセタール樹脂は、耐候 (光) 性ポリアセタール樹脂であってもよく、着色剤を添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアセタール樹脂の粉粒体と、尿素類及びアミジン類から選択された少なくとも 1 種の活性水素含有化合物で構成された抑制剤とが共存したポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 2】 抑制剤が、少なくとも活性水素含有化合物で構成された粉粒体の形態で共存する請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】 抑制剤が、モノ-N置換尿素又は尿素縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】 抑制剤が、ビウレット、ビウレア、及び尿素とアルデヒド化合物との縮合体からなる群より選択された少なくとも一種である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】 抑制剤が、尿素と C<sub>1-6</sub> アルデヒドとの縮合体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】 抑制剤が、モノウレイド又はジウレイドである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】 抑制剤が、非環状ウレイド、環状ウレイド、又はそれらの金属塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 8】 抑制剤が、ウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表 1 B 属金属、周期表 2 B 属金属、周期表 3 B 属金属、周期表 4 B 属金属、及び周期表 8 属金属からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 9】 抑制剤が、アラントイン又はその誘導体、及びそれらと金属との塩である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 10】 抑制剤が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 11】 抑制剤が、グリコシアミジン又はその誘導体である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 12】 抑制剤が、クレアチニンである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 13】 ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、抑制剤 0.001～10 重量部を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 14】 さらに耐候（光）安定剤を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 15】 さらに着色剤を含む請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 16】 ポリアセタール樹脂ペレットと、請求項 1 記載の抑制剤とを共存させてホルムアルデヒドの発生を抑制する方法。

【請求項 17】 ポリアセタール樹脂と、請求項 1 記載

の抑制剤とを共存させるポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 18】 少なくとも活性水素含有化合物で構成された粉粒状抑制剤を添加又は混合する請求項 17 記載のポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 19】 請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物を成形する方法。

【請求項 20】 請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、そのホルムアルデヒドの抑制方法、並びに前記樹脂組成物の成形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。

【0003】ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデポジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の 1 つに成形時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺的生活環境を汚染し、成形過程で発生したホルムアルデヒドが成形品中に堆積し、成形品の特性を損なう。

【0004】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、

10

20

30

40

50

不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0005】これまで、各種酸化防止剤又はその他の安定剤を添加するような安定化処方について、種々の方法が展開されてきたが、これらの添加剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させている。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。

【0006】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0007】特公昭55-50502号公報及び特開平6-73267号公報には、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合による高分子量化メラミン誘導体を用いることにより、熱安定性を向上させ、モールドデポジットとブルーミング性を改善することが提案されている。また、特開昭48-88136号公報には、ポリアセタールの熱安定性及び抗酸化性を改善するため、フェノール化合物と、ヒダントイン及びその誘導体などの窒素含有化合物とで構成された安定化剤を含むポリアセタール組成物が開示されている。

【0008】このように、ポリアセタール樹脂に酸化防止剤又は安定剤を混合し、熔融混練する方法は、熔融状態におけるホルムアルデヒドの発生量を抑制するには効果的であるが、その後の固化・冷却過程や成形品からホルムアルデヒドの発生を有効に防止できない。

【0009】上記問題点を解決する手段として、ポリアセタール樹脂ペレットにホルムアルデヒドの抑制剤を付着させる方法が試みられている。

【0010】特開平4-345648号公報には、ヒドラジド化合物を含有する、ホルムアルデヒドの発生が抑制されたポリアセタール樹脂組成物が開示されており、

より効果的にホルムアルデヒド臭を低減させるために、ポリアセタール樹脂ペレットにヒドラジド化合物を付着させることが提案されている。

【0011】特開平6-107900号公報には、熔融押出成形によって得られたポリアセタール樹脂ペレット表面に、多価アルコール化合物の脂肪酸部分エステルを付着させたポリアセタール樹脂組成物、及び前記組成物で成型された成形品の製造方法が開示されている。

【0012】しかし、これらの化合物を用いても未だホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制することが困難である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の安定性が要求される作業過程、特に保管、輸送、又は取扱過程でのホルムアルデヒド発生が低減されたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、ホルムアルデヒドの発生を抑制する方法、並びに前記組成物を成形する方法を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、ポリアセタール樹脂の安定性、特に、熱安定性を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、ホルムアルデヒドの抑制方法、並びに前記組成物を成形する方法を提供することにある。

【0015】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熟劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、ホルムアルデヒドの抑制方法、並びに前記組成物を成形する方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連の窒素含有化合物の探索検討を行なった結果、活性水素を分子内に有する特定の化合物が、ポリアセタール樹脂の安定剤、特に原料ペレットの保管、輸送、又は取扱過程で、顕著な効果を示すホルムアルデヒド抑制剤（安定剤）として機能することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂の粉粒体と、尿素類及びアミジン類から選択された少なくとも1種の活性水素含有化合物で構成されたホルムアルデヒド抑制剤とが共存したポリアセタール樹脂組成物である。樹脂と共存する前記活性水素含有化合物の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.001~10重量部程度である。

【0018】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂の粉粒体（ペレットなど）と、前記ホルムアルデヒド抑制

10

20

30

40

50

剤とを共存させることにより、特に原料の段階及び成形品におけるホルムアルデヒドの発生を顕著に減少させ、安定性（特に、熱安定性及び加工安定性）が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。

【0019】さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物におけるホルムアルデヒド発生を抑制する方法、及び前記ポリアセタール樹脂組成物を成形する方法も含まれる。

【0020】なお、本明細書において、「活性水素含有化合物」とは、尿素類及びアミジン類から選択された化合物であって、分子内に、活性水素を有している化合物をいう。本発明で使用するポリアセタール樹脂は、安定剤が添加されていなくてもよいが、特に予め安定化剤などの添加により安定化されている樹脂が好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、特定の活性水素含有化合物で構成されたホルムアルデヒド抑制剤とで構成されている。

【0022】本発明で使用する安定化されたポリアセタール樹脂とは、200℃で5分間加熱したときのホルムアルデヒド発生量が500ppm以下、好ましくは300ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下のポリアセタール重合体又は予め酸化防止剤及び耐熱安定剤の少なくともいずれか一方を含むポリアセタール樹脂である。

【0023】前記ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー（例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成（株）製、商品名「テナック4010」など）、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー（例えば、ポリプラスチック（株）製、商品名「ジュラコン」など）が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2～6程度（好ましくは炭素数2～4程度）のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01～20モル%、好ましくは0.03～10モル%（例えば、0.05～5モル%）、さらに好ましくは0.1～5モル%程度の範囲から選択できる。

【0024】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン

酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

【0025】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0026】前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが使用できる。

【0027】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、n-オクタデシル-3-（4',5'-ジ-tert-ブチルフェノール）プロピオネート、n-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール）プロピオネート、ステアрил-2-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート、ジステアрил-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、3,9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール）ブタンなどが含まれる。

【0028】アミン系酸化防止剤には、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、N-

フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミン; 4, 4'-ジ(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどが含まれる。

【0029】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト化合物、及びトリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-アニシルフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0030】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0031】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0032】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、ポリオール-ポリ[〈分岐C<sub>3-6</sub>アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル〉プロピオネート]例えば、1, 6-ヘキ

サンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例えば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例えば、グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>3-8</sub>アルカントリオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>4-8</sub>アルカンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが好ましい。

【0033】これらの酸化防止剤は単独で又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0034】前記耐熱安定剤としては、(イ)トリアジン化合物、(ロ)グアニジン化合物、(ハ)アミノ樹脂、(ニ)ポリアミド樹脂、(ホ)(メタ)アクリルアミド又はその誘導体の重合体、あるいはこれらと他のビニルモノマーとの共重合体、(ヘ)N-ビニルカルボン酸アミド又はその誘導体の重合体、あるいはこれらと他のビニルモノマーとの共重合体、(ト)ポリアルキレングリコール、(チ)多価アルコールの脂肪酸エステル、(リ)多価アルコールモノ脂肪酸エステルと二塩基性無機酸とのエステル又はその金属塩、(ヌ)ウレタン化合物、(ル)アミド化合物などが挙げられる。

【0035】(イ)トリアジン化合物には、活性水素原子を有する置換基(例えば、-OH, -SH, -NH<sub>2</sub>など)を分子内に有するトリアジン誘導体であればよく、アミノトリアジン誘導体、シアヌル酸誘導体などが含まれる。アミノトリアジン誘導体においては、例えば、グアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミンなどのグアニミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体などが含まれる。

【0036】(ロ)グアニジン化合物には、例えば、シアノグアニジンが含まれる。

【0037】(ハ)アミノ樹脂には、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂などが含まれる。好ましいアミノ樹脂としては、例えば、チオ尿素樹脂、グアニミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、尿素-メラミン樹脂、尿素-ベンゾグアニミン

樹脂、フェノールーメラミン樹脂、ベンゾグアナミンーメラミン樹脂、芳香族ポリアミンーメラミン樹脂などの共縮合樹脂などが例示できる。さらに好ましいアミノ樹脂は、メラミンを含む窒素含有樹脂であり、メラミン樹脂が特に好ましい。

【0038】(二) ポリアミド樹脂には、ナイロン3、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12及びこれらの共重合体(例えば、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12、ナイロン6/6-6/6-10/12など)が含まれる。

【0039】(ホ) (メタ) アクリルアミド又はその誘導体の重合体、あるいはこれらと他のビニルモノマーとの共重合体には、金属アルコラートの存在下でこれらを重合して得られる共重合体(例えば、第一級アミド含有量が1.4~10ミリモル/ポリマー1gのポリβ-アラニン共重合体など)、及びラジカル重合触媒の存在下でこれらを重合して得られる共重合体などが含まれる。

【0040】(ヘ) N-ビニルカルボン酸アミド又はその誘導体の重合体には、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチルビニルアセトアミドなどから選択される少なくとも二種のN-ビニルカルボン酸アミドを重合して得られる重合体が含まれる。また、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体には、特開平8-311302号公報に示されている共重合体などが含まれる。

【0041】(ト) ポリアルキレングリコールには、アルキレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコールなどのC<sub>2-6</sub>アルキレングリコールなど)の単独又は共重合体、及びそれらの誘導体などが含まれる。

【0042】(チ) 多価アルコールの脂肪酸エステルには、少なくとも一種の炭素数10以上の飽和又は不飽和脂肪酸と多価C<sub>2-6</sub>アルコールとのエステル、好ましくは前記エステルのうち、多価アルコールの少なくとも1つのヒドロキシル基がエステル化されずに残存している多価アルコール脂肪酸エステルなどが含まれる。前記脂肪酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などのC<sub>10-30</sub>飽和脂肪酸、リンデル酸、ミリストオレイン酸、パルミトオレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸などのC<sub>10-30</sub>不飽和脂肪酸などが使用できる。また、前期多価アルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールなどのC<sub>2-6</sub>多価アルコールなどが使用できる。前記エステルの例としては、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノペヘネート、グリセリンモノモンタネートなどのグリセリンエステル; ペンタエリスリトールモノパ

ルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノペヘネートなどのペンタエリスリトールのモノエステル、前記モノエステルに対応するジエステル及びトリエステルなど; ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノペヘネート、ソルビタンモノモンタネートなどのソルビタンモノエステル、前記モノエステルに対応するジエステル及びトリエステル; ソルビトールモノステアレート、ソルビトールモノペヘネート、ソルビトールモノモンタネートなどのソルビトールモノ脂肪酸エステル、前記モノ脂肪酸エステルに対応するジエステルなどが挙げられる。

【0043】(リ) 多価アルコールモノ脂肪酸エステルと二塩基性無機酸とのエステル又はその金属塩には、特開平1-204949号公報及び特開平3-247647号公報などに記載されているエステル又は塩などが含まれる。

【0044】(ヌ) ウレタン化合物には、ウレタン結合を有する低分子量化合物及び高分子量化合物(ポリウレタンなど)が含まれる。これらは、脂肪族又は芳香族イソシアネートとポリオールとの反応により得ることができる。

【0045】(ル) アミド化合物には、脂肪族モノカルボン酸又はジカルボン酸、あるいは芳香族モノカルボン酸又はジカルボン酸と、アンモニア(アンモニア水)、脂肪族モノアミン又はジアミン、あるいは芳香族モノアミン又はジアミンとから生成されるアミド化合物などが含まれる。前記アミド化合物の具体例としては、マロン酸アミド、コハク酸アミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、クエン酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド、エチレンジアミンジステアリン酸アミド、ヘキサメチレンジアミンジステアリン酸アミド、エチレンジアミンジオレイン酸アミド、エチレンジアミンジエルカ酸アミド、キシリレンジアミンジエルカ酸アミド、ジ(キシリレンジアミンステアリン酸アミド)セバシン酸アミドなどが挙げられる。

【0046】ポリアセタール樹脂は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物で安定化されていてもよい。前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、カルボン酸とアルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム又はバリウムなど)との塩(カルボン酸金属塩); 水酸化物; CaO、MgOなどの金属酸化物; CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの金属炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩; アルコキシド(前記金属のメトキシド、エトキシドなど)などが例示できる。

【0047】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~36程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カル



ボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸などの飽和 $C_{1-36}$ モノカルボン酸や、多価カルボン酸〔例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの飽和 $C_{2-36}$ ジカルボン酸、トリカルバリル酸、ブタントリカルボン酸などの飽和 $C_{6-36}$ トリカルボン酸〕又はこれらのオキシ酸（例えば、乳酸、

【0048】前記ポリアセタール樹脂は、さらに耐候（光）安定剤又は着色剤などを含んでいてもよい。

【0049】耐候（光）安定剤には、（a）ベンゾトリアゾール系化合物、（b）ベンゾフェノン系化合物、

（c）芳香族ベンゾエート系化合物、（d）シアノアクリレート系化合物、（e）シュウ酸アニリド系化合物、

（f）ヒンダードアミン系化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物が挙げられる。例えば、

（a）ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ

-t-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3, 5'-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ

-イソアミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3, 5-ビス（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル）フェニル〕ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル）ベン

ゾトリアゾールなどのヒドロキシル基含有ベンゾトリアゾール類（例えば、ヒドロキシル基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類）、（b）ベンゾフェノン系

化合物としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒ

ドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベン

ゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基含有ベンゾフェ

ノン類、（c）芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェ

ニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類、（d）シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルア

クリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類、（e）シュウ酸アニリド系化合物としては、N-（2-エチルフェニル）-N'-（2-エトキシ-5-t-ブチルフェニル）シュウ酸ジアミド、N-（2-エチルフェニル）-N'-（2-エトキシ-フェニル）シュウ酸

ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有するシュウ酸ジアミド類、（f）ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体（4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（フェニルカルバモイルオキシ）-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）オキサレート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）マロネート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）テレフタレート、1, 2-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ）エタン、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、ビス（1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類）、又は高分子量のピペリジン誘導体重縮合物（コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など）などが例示できる。

【0050】上記のような耐候（光）安定剤は、単独で用いてもよいが、1種又は2種以上を組み合わせ使用するのが好ましく、（a）ベンゾトリアゾール系化合物、（b）ベンゾフェノン系化合物、（c）芳香族ベンゾエート化合物、（d）シアノアクリレート系化合物、及び／又は（e）シュウ酸アニリド系化合物の耐候（光）安定剤と、（f）ヒンダードアミン系化合物との

ニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類、（d）シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類、（e）シュウ酸アニリド系化合物としては、N-（2-エチルフェニル）-N'-（2-エトキシ-5-t-ブチルフェニル）シュウ酸ジアミド、N-（2-エチルフェニル）-N'-（2-エトキシ-フェニル）シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有するシュウ酸ジアミド類、（f）ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体（4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（フェニルカルバモイルオキシ）-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）オキサレート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）マロネート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）テレフタレート、1, 2-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ）エタン、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、ビス（1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）アジペート、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類）、又は高分子量のピペリジン誘導体重縮合物（コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物など）などが例示できる。

【0050】上記のような耐候（光）安定剤は、単独で用いてもよいが、1種又は2種以上を組み合わせ使用するのが好ましく、（a）ベンゾトリアゾール系化合物、（b）ベンゾフェノン系化合物、（c）芳香族ベンゾエート化合物、（d）シアノアクリレート系化合物、及び／又は（e）シュウ酸アニリド系化合物の耐候（光）安定剤と、（f）ヒンダードアミン系化合物との

併用が好ましい。

【0051】耐候(光)安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5重量部(例えば、0.01~3重量部)、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度である。

【0052】前記着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料は溶剤染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。また、前記着色剤は、例えば、純顔料、ドライカラーコンセントレート、ペーストカラー、カラーコンセントレートなどの状態で樹脂と共存した状態で含まれていてもよい。

【0053】なお、ポリアセタール樹脂に着色剤(例えば、微粒子状着色剤)を含有させると、ホルムアルデヒドの発生が増大する傾向にあるが、本発明では、抑制剤を共存させることにより、着色剤を含む場合であっても、ホルムアルデヒドの発生を有効に抑制できる。

【0054】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.3~3重量部程度である。

【0055】本発明において、安定化されたポリアセタール樹脂は、通常、粉粒体(特に、ペレット)として使用できる。

【0056】本発明の特色は、前記抑制剤をポリアセタール樹脂の粉粒体と共存させることにより、ポリアセタール樹脂の安定性を向上させ、この安定性が要求される作業過程、特に原料としての保管、輸送、又は取扱過程で発生するホルムアルデヒドを著しく抑制する点にある。前記抑制剤を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、熱安定性及び加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0057】ポリアセタール樹脂と共存させる抑制剤は、尿素類及びアミジン類から選択される少なくとも1種の活性水素含有化合物で構成される。

【0058】尿素類としては、例えば、アルキル基、ア

ルキレン基などの置換基が置換したN-置換尿素[例えば、N-メチル体、N-エチル体などのN-C<sub>1-6</sub>アルキル体、アルキレンジウレア(例えば、メチレンジウレアなどのC<sub>1-6</sub>アルキレンジウレアなど)など]、尿素縮合体などが挙げられる。尿素縮合体は、非環状であっても、環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素の二量体(例えば、ビウレット、ビウレアなど)、尿素の多量体、尿素とアルデヒド化合物(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒドなど)との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、C<sub>1-6</sub>アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(イソブチリデンジウレアなど)、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体などが挙げられる。前記尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体では、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位が縮合していてもよい(nは1以上の整数である)。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム窒素(メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレンテトラウレアなどの混合物)として三井化学(株)より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0059】好ましい尿素類には、ウレイド誘導体(例えば、モノウレイド及びジウレイド又はそれらの誘導体)が含まれる。さらに、尿素誘導体は、非環状ウレイド又は環状ウレイドを含む。

【0060】非環状モノウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>ジカルボン酸のウレイド酸[例えば、シュウ酸のウレイド酸(オキサリル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロヌル酸)など]又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の酸アミド)、あるいはカルバミド基を有するカルボン酸[例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのカルバミド基含有C<sub>1-6</sub>モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カルバミルアスパラギン酸)などのカルバミド基含有C<sub>2-6</sub>ジカルボン酸]、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド(アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど)、及びカルバミド基含有酸エステル(アロファン酸エステルなど)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>カルボン酸のジウレイド[例えば、酢酸のジウレイド(アラントイン酸)など]などがある。

【0061】環状ウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体(例えば、クロチリデンジウレアなど)、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0062】また、ウレイド誘導体については、その金属塩[アルカリ金属塩(Li, Na, Kなどの周期表1A族金属塩)、アルカリ土類金属塩(Mg, Ca, Sr, Baなどの周期表2A族金属塩)、周期表1B族金

属塩 (Cu, Ag などの塩), 周期表 2 B 族金属塩 (Zn などの塩), 周期表 3 B 族金属塩 (Al, Ga, In などの塩), 周期表 4 B 族金属塩 (Sn, Pb などの塩), 周期表 8 族金属塩 (Fe, Co, Ni, Pd, Pt などの塩) などの 1~4 価 (特に 2~4 価) 程度の多価金属塩を含む。環状ウレイドが主にその金属塩を形成するが、非環状であっても金属塩を形成してもよい。

【0063】特に好ましい環状ウレイド誘導体には、アラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUND S Vol.1, p60(1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHER S-LTD)」を参照できる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体 (例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリ-C<sub>1-4</sub>アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など)、また、その金属塩 [アルカリ金属塩 (周期表 1 A 属金属塩), アルカリ土類金属塩 (周期表 2 A 属金属塩), 周期表 1 B 属金属との塩, 周期表 2 B 属金属との塩, 周期表 3 B 属金属との塩, 周期表 4 B 属金属との塩, 周期表 8 属金属との塩など]、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物 (例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体、又はそのアルコール変性体など)、アラントインと窒素含有化合物 (アミノ基又はイミノ基含有化合物など) との反応生成物 [例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物 (塩、分子化合物 (錯体) など)、アラントインとイミダゾール化合物との化合物 (塩、分子化合物 (錯体) など)]、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d l ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。好ましい金属塩は、アラントインジヒドロキシアルミニウムである。

【0064】アラントインと 2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭 51-36453 号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭 52-102412 号公報、特開昭 52-25771 号公報、特開昭 52-25772 号公報、特開昭 52-31072 号公報、特開昭 51-19771 号公報などを参照できる。アラントインとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭 57-118569 号公報などを参照できる。アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d

体、l 体及び d l 体のいずれであってもよい。

【0065】アミジン類には、 $RC(=NH)NH_2$  (R は、水素原子、アルキル基、アシル基を示す。) で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン類の構造は、非環状であっても、環状であってもよい。さらに、アミジン類には、前記 R がアミノ基であるグアニジン類 (グアニジン誘導体) も含まれ、グアニジン類についても、その構造は、非環状であっても、環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体などが含まれる。好ましいアミジン類は、グアニジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グアニリン、クレアチン、又はそれらの誘導体などが含まれる。

【0066】好ましいグアニジン類は、環状グアニジン類である。環状グアニジンは、 $-R_1NC(=NH)NR_2-$  (R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。) を環の構成単位として含んでいればよく、特に環のサイズには影響されないが、5 員環又は 6 員環化合物が好ましい。前記式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> で表わされるアルキル基としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基又はエチル基、アシル基としては、C<sub>1-4</sub>アシル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0067】好ましい環状グアニジン類には、5 員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体 (例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4, 4-グリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン (例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など)、ウラゾールの 2 つのオキソ基 (=O) のうち、少なくとも 1 つのオキソ基 (=O) をイミノ基 (=NH) で置換した化合物 (例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど) などが例示できる。好ましい 6 員環窒素含有化合物には、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体 (例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらの N 置換体など)、例えば、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。前記グアニジン類の中では、グリコシアミジン又はその誘導体、あるいはイソシアヌル酸イミド又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類 (例えば、クレアチニンなど) が挙げられる。

【0068】前記活性水素含有化合物は、単独で又は 2 種以上組み合わせても使用できる。

【0069】抑制剤は、前記活性水素含有化合物単独又は樹脂と組み合わせた粉粒体の形態で使用できる。活性

水素含有化合物と樹脂とで構成された抑制剤は、マスターバッチであってもよい。活性水素含有化合物を添加する樹脂としては、ポリアセタール樹脂に対して悪影響を及ぼさない限り種々の樹脂が使用できる。例えば、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール、オレフィン系樹脂(エチレン、プロピレンなどの単独又は共重合体、あるいはエチレン、プロピレンなどと、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、又は酸化炭素などとの共重合体など)、スチレン系樹脂などの樹脂、及びこれらの樹脂の二種以上の混合物などが挙げられる。好ましい樹脂として、ポリアセタール樹脂が使用される。前記マスターバッチには、必要に応じて各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、着色剤などを一種又は二種以上組合せて添加してもよい。マスターバッチを用いる場合、活性水素含有化合物の均一な分散混合を短時間に行わせることが可能となり、ホルムアルデヒド発生の抑制効果を向上できると共に、散逸又は汚染を防止しつつ、少量であっても活性水素含有化合物の割合を調製することができという利点を有する。

【0070】マスターバッチにおいて、活性水素含有化合物の含有量は、例えば、1~60重量%、好ましくは2~50重量%、さらに好ましくは3~30重量%程度である。

【0071】ポリアセタール樹脂組成物における前記活性水素含有化合物の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.001~10重量部(例えば、0.001~5重量部)、好ましくは0.01~3重量部、さらに好ましくは0.02~2.5重量部程度であり、0.02~1.5重量部程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0072】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、防カビ剤、抗菌剤、摺動剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせ添加してもよい。

【0073】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂の粉粒体と、ホルムアルデヒド抑制剤とが共存していればよい。本明細書中、「共存」とは、ポリアセタール樹脂の粉粒体の近傍に、抑制剤を存在させることを意味する。好ましい「共存」の方法としては、ポリアセタール樹脂、特に安定化されたポリアセタール樹脂の粉粒体に抑制剤を付着させる方法、又はポリアセタール樹脂の粉粒体と粉粒状抑制剤(粉粒状マスターバッチなど)とを添加又は混合し、粉粒状混合物とする方法などが含まれる。例えば、①ポリアセタール樹脂(着色剤を含んでもよい)を一軸又は二軸の押出機により混練して押出し、ペレットを調製した後、抑制剤

の粉粒体を添加混合する(まぶす)方法、②ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などにより付着させる方法、③一旦ポリアセタール樹脂(着色剤を含んでもよい)のペレットと、活性抑制剤を含むペレット(マスターバッチ:着色剤を含んでもよい)とを別途調製し、両者を所定量混合(希釈)する方法などが採用できる。前記②の方法においては、必要により溶媒又は分散剤を用いて、それらとの混合液を散布などにより抑制剤を付着させてもよい。成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(抑制剤など)を混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0074】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂の安定性が要求される作業時、特に原料としての保管、輸送、又は取扱時のホルムアルデヒド発生を低減させ、成型加工(特に熔融成型加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモルディングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0075】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、ホルムアルデヒド抑制剤を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2~5μg程度であり、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり3~6μg程度である。また、成形条件を制御しても、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.5μg以下、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下の成形品を得ることが困難である。

【0076】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.3μg以下(0~1.3μg程度)、好ましくは0~1.0μg、さらに好ましくは0~0.8μg程度であり、通常、0.01~0.8μg程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.3μg以下(0~2.3μg程度)、好ましくは0~1.5μg、さらに好ましくは0~1.2μg程度であり、通常、0.01~1.2μg程度である。

【0077】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量

は、次のようにして測定できる。

【0078】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～50cm<sup>2</sup>となる程度）を密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を5ml注入し、この水溶液のホルムアルデヒド量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を求める。

【0079】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0080】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～100cm<sup>2</sup>となる程度）を、蒸留水50mlを含む密閉容器（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を求める。

【0081】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂及び活性水素含有化合物を含む限り、慣用の添加剤（通常安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、50～100%）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0082】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0083】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクタなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0084】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープ

レコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど】などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用金属テープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0085】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【0086】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂の粉粒体とホルムアルデヒド抑制剤とが共存しているため、ポリアセタール樹脂の安定性が要求される作業過程、特に保管、輸送、又は取扱過程でのホルムアルデヒド発生を低減させ、成型加工（特に熔融成型加工）工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を大きく改善できる。少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、ポリアセタール樹脂の安定性、特に、熱安定性を改善できる。また、成形品からの分解物の浸出及び熱劣化を顕著に抑制し、成形品の品質や成形性を向上できる。

【0087】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0088】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂及び活性水素含有化合物は以下の通りである。

【0089】1. ポリアセタール樹脂

(a-1)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタールコポリマー100重量部に、酸化防止剤

としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.3重量部、安定剤としてメラミン0.05重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0090】(a-2)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタールコポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.1重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]2H-ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、安定剤としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0091】(a-3)：ポリアセタール樹脂コポリマー(旭化成工業(株)製、「テナック C4520」)

(a-4)：ポリアセタール樹脂ホモポリマー(米国デュポン(株)製、「デルリン 500P」)

(a-5)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタールコポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.1重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]2H-ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてPL-D4741Nレッド[大日精化工業(株)製]0.5重量部、安定剤としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0092】(a-6)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタールコポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.1重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]2H-ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてPL-D7A123Nダークブルー[大日精化工業

(株)製]0.5重量部、安定剤としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0093】(a-7)：ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタールコポリマー100重量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.1重量部、耐候(光)安定剤として2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]2H-ベンゾトリアゾール0.4重量部及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.2重量部の二種、着色剤としてアセチレンブラック1.0重量部、安定剤としてメラミン0.03重量部、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム0.1重量部、エチレンビスステアリルアミド0.2重量部を、二軸押出機により熔融混合してペレット状に調製した。

【0094】2. 活性水素含有化合物

(b-1)：アラントイン

(b-2)：ホルムアルデヒド発生量250ppmのポリアセタールコポリマーと5重量%の活性水素含有化合物(b-1)とを混合し、二軸押出機で熔融混合して調製したマスターバッチペレット

(b-3)：ホルムアルデヒド発生量250ppmのポリアセタールコポリマーと10重量%の活性水素含有化合物(b-1)とを混合し、二軸押出機で熔融混合して調製したマスターバッチペレット

(b-4)：アラントインジヒドロキシアルミニウム(川研ファインケミカル(株)製)

(b-5)：IB窒素(イソブチリデンジウレア)(三菱化学(株)製)

(b-6)：CDU(2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジン)(チッソ旭肥料(株)製)

(b-7)：ホルム窒素 2モル粉(三井化学(株)製)

(b-8)：ホルム窒素 3モル粉(三井化学(株)製)

なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

【0095】[乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]試験片10個(総表面積約40cm<sup>2</sup>)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20ml)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K0102, 29(ホル

ムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たりのホルムアルデヒドガス発生量( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )として計算した。

【0096】[湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]平板状成形品(120mm×120mm×2mm)から4辺を切除して得た試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積 $85.6\text{ cm}^2$ )を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 $60^\circ\text{C}$ で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )を算出した。

# \*【0097】実施例1～3

各種ペレット状のポリアセタール樹脂100重量部に、活性水素含有化合物を表1に示す割合で添加してまぶした。このペレット組成物を用いて、射出成形機により、所定の成形品を成形し、成形品からのホルムアルデヒド発生量を測定した。

# 【0098】実施例4～5

ペレット状のポリアセタール樹脂として(a-2)と活性水素含有化合物(b-1)として(b-2)及び(b-3)とを表1に示す割合で用いる以外、実施例1と同様にして成形品を作製した。

【0099】結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

表1

	実施例				
	1	2	3	4	5
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-1 0.5	b-1 0.06	b-1 0.1	b-2 2.0	b-3 1.0
活性水素含有化合物含有量 (重量部)	0.5	0.06	0.1	0.1	0.1
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.6	0.3	0.7	0.6

【0101】表1より明らかなように、実施例ではホルムアルデヒドの発生を有効に抑制できる。

# 【0102】実施例6～12

表2に示す割合で、各種ペレット状のポリアセタール樹脂および活性水素含有化合物を用いて実施例1と同様にして試験片を作製した。

# 【0103】実施例13～15

着色ポリアセタール樹脂と活性水素含有化合物とを表3に示す割合で用いる以外は、実施例1と同様にして試験片を作製した。

# ※【0104】比較例1～4

表2に示すポリアセタール樹脂を用いて、射出成形機により成形し、試験片を作製した。

# 【0105】比較例5～7

表3に示す着色ポリアセタール樹脂を射出成形機により成形し、試験片を作製した。

【0106】結果を表2及び表3に示す。

【0107】

【表2】

※

表2

	実施例							比較例			
	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-3 100	a-4 100	a-1 100	a-2 100	a-3 100	a-4 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-4 0.1	b-5 0.3	b-6 0.3	b-7 0.3	b-8 0.3	b-1 0.05	b-1 0.05	—	—	—	—
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	1.0	2.5	2.7	2.3	2.6
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{ g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.6	0.3	0.4	0.3	0.7	1.1	2.6	2.8	2.9	3.0

【0108】

【表3】

表 3

	実施例			比較例		
	13	14	15	5	6	7
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a-5 100	a-6 100	a-7 100	a-5 100	a-6 100	a-7 100
活性水素含有化合物 (重量部)	b-1 0.15	b-1 0.15	b-1 0.15	—	—	—
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.2	0.2	0.3	2.6	2.7	3.8
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.3	0.4	2.7	2.9	4.0

【0109】表2及び表3より明らかなように、ホルムアルデヒド抑制剤を含有しない比較例に比べ、本発明の各種活性水素含有化合物を抑制剤として含有している実施例では、ホルムアルデヒドの発生を有効に抑制できる。また、ポリアセタール樹脂の組成にもホルムアルデヒド発生抑制効果は左右されない。また、耐候（光）安定剤を含有したポリアセタール樹脂を用いた場合について、ホルムアルデヒド抑制剤を含有しない比較例に比

べて、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制できる。

【0110】以上の結果から、本発明のポリアセタール樹脂組成物、本発明のホルムアルデヒドの抑制方法、又は前記ポリアセタール樹脂組成物を成形する方法を用いると、作業環境を大きく改善できるとともに、成形品の品質や成形性を向上できる。